# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

61-223062

(43) Date of publication of application: 03.10.1986

(51)Int.CI.

C09D 5/02 C09D 5/08 C23C 22/74 C23F 11/00 // C07D251/46

(21)Application number: 60-065587

(71)Applicant: TOA DENKA:KK

MORI KUNIO

(22)Date of filing:

29.03.1985

(72)Inventor: MORI KUNIO

**NAKAMURA YOSHIRO** 

**SASAKI YAEKO** 

### (54) EMULSION REACTIVE WITH METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled emulsion which is easily reacted with the surface of a metal to form an organic film of coating which is unreleasable even if it is brought into contact with heat or solvents, obtained by blending an aqueous solution of a specific triazinedithiol compound with a slightly water-soluble or water-insoluble organic compound.

CONSTITUTION: (A) 100g water is blended with (B) 0.01W20pts.wt. triazinedithiol shown by the formula (number of atoms of main chain of substituent group R is 8W36; at least one of M is compound consisting of H, Na, Li, K, Rb, and Cs), and (C) 0.01W20pts.wt. slightly water-soluble or water-insoluble organic compound (e.g., higher alcohol, etc.), to give the emulsion.

ド NグN ドNユ MS SM

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

# 砂公開特許公報(A)

昭61-223062

© Int.Cl.4 C 09 D 5/02 5/08 C 23 C 22/74 C 23 F 11/00 // C 07 D 251/46 識別記号 庁内整理番号 6516-4J 母公開 昭和61年(1986)10月3日

6516-4J 6793-4K 7128-4K

6664-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

金属との反応性エマルジョン

②特 類 昭60-65587

❷出 願 昭60(1985)3月29日

70発明者 100円 円子 邦 夫

盛岡市高松 4-17-20

砂発明者 中村

饒 郎

盛岡市高松2-8-51

盛岡市青山3-29-15

盛岡市高松4-17-20

切出 願 人 有限会社 東亜電化

岩手県岩手郡玉山村大字改民字岩鼻20-7

②出 願 人 森 邦 夫 ②代 理 人 弁理士 瀬川 幹夫

明. 細

1. 発明の名称

金属との反応性エマルジョン

2. 特許請求の範囲

> NŽN FNI MS SM (I)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属の表面処理に用いる全く新規な 金属との反応性エマルジョンに関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来、金属表面に有機皮膜を生成させる方法としては、(1) ポリマー溶液に投稿する方法、(2) ポリマーラテックスに浸渍する方法、(3) 強料をはけでぬる方法などが行なわれている。

これらの方法は簡単な操作でできるために実用的であるが、しかし、上記方法によって金属表面に形成された有機皮膜は金属との界面で一次結合したものでないため、熱、溶剤などによって組織しやすく、耐食性も十分でない。さらに、これらは皮膜の厚さを管理しにくい、皮膜のむらができやすいなどの問題点も多い。(応用の技術の類類)

本発明は金属表面と容易に反応して熱や溶剤と核触しても剥離することのない有機皮膜を金属表面上に生成させることができ、しかも皮膜の厚さも自由に制御できる金属表面処理用反応性エマルジョンを提案することを目的とする。

(課題を解決するための技術的手段)

上記課題を解決するため、本発明に係る企業 表間と反応する反応性エマルジョンは、下記の 一般式で示されるトリアジングチオールのうち、置換基Rの主鎖の原子数が8~38で、Mの少なくとも1つ又は2つがH、Na、Li、K、Rb、Caからなる化合物と水に難溶又は不溶性有機化合物を混合して得られることを特徴とする。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

本発明は模様法により金属表面に有機皮膜を 生成させる金属表面処理に供される金属との反 応性エマルジョンに関するものである。

反応性エマルジョンについてはすでに松本ら (高分子論文集巻281 頁(1883年))の研究が あるが、これらはポリマーエマルジョンの粒子 表面を改賞して得ているが、本発明の目的であ る金属表面と容易に反応して強固な結合をつく

状態では-SNa、-SR 基の一部が反応して-SCaとなるに過ないが、これを熱処理すると-SNa、-SR 益自身又はこれらと有機化合物が反応して、高分子膜を形成することになる。従って熱処理後、耐熱、耐油性に優れた有機皮膜が形成される。熱処理前の低分子化合物からなるエマルジョン皮膜は有機溶剤に非常に溶けやすい。

次に、反応性エマルジョンの調整法と金属の 変聞処理法について詳細に述べる。

反応性エマルジョンはトリアジンジチオール 類、難溶性又は不溶性有機化合物、及び木の三 成分から構成される。トリアジンジチオール類 とは、一般式(1)で示され、置換基限の主類 の原子数が8以上38以下のもので、かつ Mの少 なくとも一つがH、Na、Li、K、Rb、 C。などからなる水溶性化合物である。Rを具 体的に示すと-NHC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>、-NHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>」、-NHC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>」、 -N(C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>)。、-N(CH<sub>2</sub>O)。、-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> O、 -NH-O-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>、-NH-O-C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>、-SC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>、 るような作用はない。

本発明者らは先にトリアジンジチオール化合 物が多くの金属表面と強固に反応することを見 出した(森・中村;日本化学会誌、第8号第 788 直 (1877 年 ) 、 第 11号 第 1477頁 (1878 年】)。これらの水溶液に、激しい攪拌下で駐 辞性又は不溶性有機化合物を調下すると、 乳機 したエマルジョンが得られ、これに金属板を表 漬後、熟処理すると、耐熱、耐溶剤にすぐれた 有機皮膜が生成することを見出した。すなわ ち、トリアジンジチオール化合物の水箱液に、 攪拌下で難溶性または不溶性有線化合物を請下 すると、トリアジンジチオールの親木部分を外 側に、親独部分を内側にしたミセルの内側に有 機化合物が入り込んだエマルジョンが得られ る。これに金属、例えば銅を浸漉する。する と、トリアジンジチオールの親水部分、例えば -SNa、-SH 基が表面の金属またはその酸化物と 容易に反応して、-SCuとなり、エマルジョン粒 子全体が金属表面上に化学的に吸着する。この

難溶性及び不溶性有機化合物とは高級アルコール、高級脂肪酸及びそのエステル、ピニル化合物、パラフィン、シリコンイオイル、可摂剤、ポリエーテルなど20℃で液体の化合物であれば何でも良い。これらの主なものを次に上げると、オレイルアルコール、ウンデシルアルコール、ステアリルアルコール、ドデシルアルコ

ール、リナロール、オレイン酸、リノレン酸、 リノール酸、ステアリン酸、オレイン酸アリ ル、りノレン酸エチル、リノレン酸オクチル、 ステアリン酸アリル、酢酸ビニル、スチレン、 ジビニルベンゼン、アクリル酸オクチル、アク リル酸プチル、テトラエチレングリコールジメ タクリレート、1.8-ヘキサンジアクリレート、 ジオクチルフタレート、亜麻仁油、大豆油、ド デシルジスルフィド、ポリエチレングリコール オクチルエーテル、WD-40、シェルゾールなど がある。これらの有機化合物の経加量は目的に よって異なるが、一般に水100gに対して0.01~ 20重量部、好ましくは0.1~5重量部である。 しかし、安定なエマルジョンを得るためにはト リアジンジチオール類に対する有機化合物の話 加割合に展界がある。この展界値はトリアジン ジチオールの種類と有機化合物の種類で異なる ため限定できないが、多くの場合、0.1 重量部 以上である。

·反応性エマルジョンの調整はまず、水100gに

な形状の金属製品などを意味する。これらは処理する前に脱脂及び酸洗いなど通常の金属の実面 処理 を行なうことが領ましい。

通常の場合、上記金属をこれら反応性エマルジョンに 0~100 ℃で 1 秒から 80分間表積する。低温では長時間の、又高温では短時間の表流で十分である。接破後かるく水洗いし、遠心分離器で水切りを行なう。これを50~200 ℃の熱風炉中に 1~120 分間放置して無処理すると表面に有機皮膜が生成された金属製品が得られる。

次に、上記反応性エマルジョンを用いた金属 表面処理の実施例について説明する。 実施例 1

トリアジンジチオール化合物 0.4gと水 200gを 300ml のトールピーカーに入れ、20℃で複件 (大和ラボスターラLD-08) しながら有機化合物を 1 ml/mlnの速度で 1 mlをピペットより摘下する。 湖下後更に30分間攪拌を続けると液体は無

トリアジンジチオール類を溶かし、攪拌しながら有機化合物をゆっくりと摘下する。 攪拌装置や攪拌速度を特別限定する必要はないが、 簡単な装置で比較的高速度で攪拌する方が安定なエマルジョンを与える。 又、必要に応じて、 高温(50~80℃)で攪拌しても良い。 さらに、 界面活性剤を少量能加すると、エマルジョンの安定化を促進する。

以上のようにして調整した反応性エマルジョンは24時間以上安定であるが、放置すると、乳 気物が被節に浮上する場合もある。しかし軽く 扱とうとするとすぐ均一なエマルジョンとな る。このようにして反応性エマルジョンが調整 される。

本発明でいう金属とは、少なくともその表面が銅及びその合金、ニッケル及びその合金、鉄及びその合金、錫及びその合金、錫及びその合金、 コパルト及びその合金、 重鉛、アルミニウム及びその合金等の金属又はこれらの酸化物などからなる板状、棒状、銀状、粉状、及び複雑

色透明から乳満へ変化し、反応性エマルジョンが得られる。80℃に昇温した反応性エマルジョン200 mlに、アセトン脱脂したニッケルメッキ版(鉄板80×30×1 mm、メッキ厚2.5 μ)を5分間受破する。これを水、メタノールで洗浄後150℃の熱風式乾燥器(星和理工製DLS-45)に15分放置して熱処理した。結果を変1に示す。

表中、皮膜重量、硬化炭、フェロキシルデスト、腐食'胺は次のとおりである。

皮膜重量= (熱処理後の重量) - (反応性エマルジョン処理前の重量)

硬化度の課定:無処理機の試料をトルエンに24 時間浸渍した。

硬化度 = (投資前の重量) - (投積後の重量) 皮脂質量

フェロキシルテスト: JIS H8617 脳食度の測定: 3 %NeCl水溶液を200mlとり、 これに表面処理した試料を40°C 48 hr 浸渍して行 なった。

新众度=解食波量(BE)/面積×浸積時間

rando o torre de la compania de la c

五 1 有限化合物の影響

	HS SM		本 数 化 会 物	皮肤食量 (ag/da <sup>(1)</sup> )	硬化度(%)	フェロキシ ルテスト (数/dm)	富全度 (mg/dag/dg*)
3	R -	M -					·
1	(C, H, ), N -	N a	蔥麻仁油	1.5	100	0.2	0.2
2	•	K	重席仁袖	2.0	100	0.1	0.3
3	(C4H7)2 N-	N a	オレイルアルコール	1.2	85	0.4	0.8
4	*	"	メチルリノレート	1.3	100	0.1	0:3
5	n	"	メチルウンデシレート	1.1	65	0.5	0.7
8.	~	"	ソルビン酸ビニル	0.8	88	0.1	0.1
7	#		大豆物	1.8	75	0.6	0.8
8	<i>n</i>	"	アタリル酸エチルヘキシル	1.2	\$8	0.2	0.5
9	"	"	メタクリル酸プチル	1.1	88	0.2	8.4
10	"	**	<b>建酸オタチル</b>	1.3	100	0.1	0.2
1.1	. "	4	被路パラフィン	2.1	53	0.3	, 0-4
12	*	~	スチレン	Q.B	85	0.8	0.8
1 3	<i>N</i>	~	ジピニルスチレン	1.1	98	0. L	0.2
1 4	"	**	シリコンオイル	1.9	85	0-1	9.1
15	"	11	ジオクチルフタレート	2.2	43	0.'8	0.8
1.6	<b>"</b>	*	テトラエチレングリコール ジアクリレート	1.1	100	0.4	●.8
17	"		オクタエチレングリコール オクチルエーテル	1.4	100	0.4	0.8
18	"	11	びドヂシルジスルフィド	2.4	100	0.1	0.1
1 9	"	· //	WD - 40	0.3	100	. 0.2	0.5
1	(C4H4), N-	N a	-	0	-	1.4	2.6
2	-		至席仁油	0	1 -	2.4	3.3
<b>孝</b> 2′	-		-		-	2.5	3.5

## 实施例 2

トリアジンジチオール化合物 0.4 gと水 200 gからなる水 溶液を 300 ml のトールピーカーにとり、保律下で亜麻仁油を 0.2、0.8、1.0。
2.0、4.0 gを 1 ml/min の速度で満下して反応性エマルジョンを調整する。これにニッケルメッキ板を 80 で で 5 分間浸漉して表面処理した。これを水、メタノールで洗浄後、150 で 15 分間加熱して熟処理を行なった。結果を表 2 に示



表 2 トリアジンジチオール化合物の種類と 本機化合物の軽加量との影響

	P NA HS SNO R-	有機化合物 の額加量 (g)	皮膜頂傷 (ng/dm²)	<b>研性</b>	フェロキシ ルテスト (数/dg²)	腐食度 (mg/dn*/dm*)
21	(C+H+)" N-	0.2	0.8	100	0.4	0.8
22	"	0.8	2.5	89	0.2	0.8
23	"	1.0	4.5	98	0-1	0./<
24	"	2.0	8.3	95	0.1<	0.1<
25	"	4.0	15.3	80	0.1<	0.1<
26	C <sub>2</sub> H ,7NH-	0.4	3.2	95	0.1	0.1<
27	C,,R,,HIII-	0.4	3.0	84 .	0.1	0.1<
28	C., H 2:161-	0.4	4.2	83	0.1<	0.1<
29	( <b>⊗</b> )₂N-	0.4	2.8	.98	0.1	0.1
30	(C.H.,), N-	0.4	3.8	94	0.1	0.1<
#3	C <sub>a</sub> R <sub>a</sub> Nii-	0	0. 15		1.1	1.0
孝4	(C, H, ), N-	0	0	-	1.0	1.5

# 尖越例 3

ジプチルアミノトリアジンジチオールモノナトリウム 0.4gと水 200gからなる水溶液を 300mlのトールピーカーにとり、これに 運麻仁袖 2.0mlを1mlの速度で積下し、さらに 30分間提拌すると反応性エマルジョンが得られる。これにアセトン脱脂した金属板(80×30×1 mm)を80℃で5分間接張し、水、メタノールで洗浄する。更に 135 ℃で5分間熱処理して飲料を得た。結果を変3に示す。

表 3 全国の種類の影響

· 在の人は、 とののでは、 とのでは、 とのでは、 というに

				<del></del>
	金属板	皮膜重量	硬化度	腐食度
		(mg/dm <sup>a</sup> )	(%)	(sg/day/ds*)
31	銅	27.5	98	0.3
32	黄銅	21.3	9.9	0.2
33	鉄	13.8	100	2.5
34	亜鉛	18.3	99	1.8
# 5	鉀		-	8.3
# 8	黄绢	-	-	4.5
参 7	鉄	-	-	6.6
# 8	重鉛	-	· <b>-</b> -	5.8
		1		<u> </u>

## (本発明の効果)